

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/070749 A1

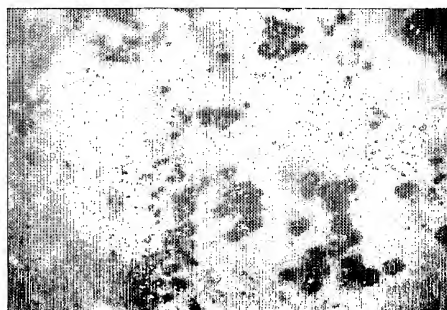
- (51) 国際特許分類:  
C30B 29/36 (2006.01) C01B 31/36 (2006.01)  
C30B 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023798
- (22) 国際出願日: 2005年12月26日 (26.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-380168  
2004年12月28日 (28.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 北岡康夫 (KI-TAOKA, Yasuo). 佐々木孝友 (SASAKI, Takatomo). 森勇介 (MORI, Yusuke). 川村史朗 (KAWAMURA, Fumio). 川原実 (KAWAHARA, Minoru).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON CARBIDE (SiC) SINGLE CRYSTAL AND SILICON CARBIDE (SiC) SINGLE CRYSTAL OBTAINED BY SUCH METHOD

(54) 発明の名称: 炭化珪素 (S i C) 単結晶の製造方法及びそれにより得られた炭化珪素 (S i C) 単結晶

(A)



1mm

(B)



300 μm

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a large-sized silicon carbide (SiC) single crystal at low cost. Specifically, a silicon carbide single crystal is produced or grown by melting and reacting silicon (Si) and carbon (C) in an alkali metal flux. Lithium (Li) is preferable as the alkali metal. By this method, a silicon carbide single crystal can be produced under low temperature conditions, for example, at 1500°C or less. One example of the silicon carbide single crystal obtained by this method is shown in the photograph of Fig. 3(B).

(57) 要約: 低コストで大型の炭化珪素 (S i C) 単結晶を製造可能な製造方法を提供する。アルカリ金属フラックス中において、シリコン (S i) と炭素 (C) とを溶解し、これらを反応させることにより、炭化珪素単結晶を生成又は成長させる。前記アルカリ金属としては、リチウム (L i) が好ましい。この方法によれば、例えば、1500°C以下の低温条件であっても、炭化珪素単結晶が製造可能である。本発明の方法により得られる炭化珪素単結晶の一例を、図3 (B) の写真に示す。



WO 2006/070749 A1



MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 炭化珪素 (SiC) 単結晶の製造方法及びそれにより得られた炭化珪素 (SiC) 単結晶

#### 技術分野

[0001] 本発明は、炭化珪素 (SiC) 単結晶の製造方法及びそれにより得られた炭化珪素 (SiC) 単結晶に関する。

#### 背景技術

[0002] 炭化珪素 (SiC) 単結晶は、広いバンドギャップ、高い熱伝導性、高い絶縁電界、大きな飽和電子速度を有している有望な半導体材料である。このような特性をもつことにより、炭化珪素単結晶から製造した半導体デバイスは、高い動作温度で、高速、高出力レベルで動作させることが可能であるため、例えば、車載用パワーデバイスやエネルギーデバイス用として有望な半導体デバイスである。

[0003] 従来の炭化珪素単結晶の成長方法としては、昇華法、アチソン法、液相成長などが知られている。昇華法は、SiCを原料とし、これを加熱して昇華させて低温部に単結晶を析出させる方法である。アチソン法は、炭素と珪石とを高温で反応させる方法である。液相成長は、炭素坩堝内で珪素化合物を溶解し、高温で炭素とシリコンとを反応させ、単結晶を析出させる方法である。しかしながら、従来の成長方法には、下記に示すように、様々な問題がある。まず、これらの方法において共通する問題点は、結晶成長に高温を要する点である。その他に、昇華法では、得られた単結晶にマイクロパイプ、積層欠陥などが多数存在するため、得られる結晶の品質に問題がある。つまり、これは、昇華させる際、原料が、Si、SiC<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cとなつて気化するため、これらのガス分圧を化学量論的組成に制御することが困難であり、このため前述の欠陥が形成されると考えられる。また、液相成長では、珪素溶液中への炭素の溶解量が小さいため大きな結晶を成長させることが困難である。

[0004] 近年、前述の問題を解決するために、液相成長法において、Si、C及び遷移金属を溶融して融液とし、この融液に種結晶を接触させて、SiC単結晶を製造する方法が報告されている (例えば、特許文献1、2及び3参照)。この方法では、黒鉛坩堝にSi<sub>0</sub>.

$\text{Ti}_{80.2}$  となる組成の原料を挿入し、大気圧のAr雰囲気下で前記坩堝を1850℃まで加熱して前記原料を溶解させた後、この融液中に黒鉛が溶解するように1850℃で5時間保持する。その後、6H-SiC種結晶を前記融液中に浸漬し、0.5℃/minの速度で1650℃まで冷却し、結晶成長させるという方法である。この方法により、厚み732  $\mu\text{m}$ のSiC結晶が形成されたことが報告されている。しかしながら、この方法においても、結晶成長に高温を要するという問題がある。すなわち、Siの融点が1414℃、Cの融点が3500℃、Tiの融点が1675℃、SiCの融点が2545℃であるため、少なくとも1700℃以上の高温条件が必要となる。特に、Tiなどの遷移金属を用いた場合、これらの融点が高いため、低温での結晶成長が困難である。また、その他の方法として、液相成長法において、原料としてSiCを使用し、結晶成長させることにより3C-SiC単結晶を製造する方法が報告されているが(特許文献4)、高品質の単結晶を得るには高温での処理が必要となる。一方、一般に、高品質のSiC単結晶基板を、低コストで作製するためには、1500℃以下の低温条件で前記単結晶を製造する必要があるといわれている。

特許文献1:特開2000-264790号公報

特許文献2:特開2002-356397号公報

特許文献3:特開2004-2173号公報

特許文献4:米国特許第4349407号明細書

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] そこで、本発明は、低コストで大きな炭化珪素(SiC)単結晶を製造可能な炭化珪素単結晶の製造方法の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 前記目的を達成するために、本発明の製造方法は、アルカリ金属フラックス中において、シリコン(Si)と炭素(C)とを溶解し、これらを反応させることにより、炭化珪素単結晶を生成又は成長させる製造方法である。
- [0007] また、本発明の炭化珪素単結晶は、前記本発明の製造方法により得られた炭化珪素単結晶である。

## 発明の効果

[0008] このように、本発明の製造方法では、アルカリ金属フラックス中において、シリコンと炭素とを溶解し、これらを反応させるため、例えば、低温（例えば、1500℃以下）の温度条件であっても、炭化珪素単結晶の製造が可能である。このため、本発明の製造方法によれば、低コストで大きな炭化珪素単結晶の製造が可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1(A)は、本発明の製造方法に使用する製造装置の一例の概略を示す構成図であり、図1(B)は、前記製造装置における耐圧耐熱容器を拡大した斜視図である。

[図2]図2は、本発明の製造方法の一実施例で得られたSiC単結晶の集合体の写真である。

[図3]図3(A)及び(B)は、前記SiC単結晶の拡大写真である。

[図4]図4は、前記実施例における坩堝内の生成物のX線回折評価結果を示すチャート図である。

[図5]図5(A)は、X線回析の手法を示す模式図であり、図5(B)は、前記SiC単結晶のX線回折評価結果を示すチャート図である。

[図6]図6は、前記SiC単結晶のX線回折評価結果を示す別のチャート図である。

[図7]図7は、本発明のその他の実施例で得られた生成物のX線回折評価結果を示すチャート図である。

## 符号の説明

- [0010] 11 ガスタンク  
12 圧力調整器  
13 電気炉  
14 耐圧耐熱容器  
15 坩堝  
16 リーク用バルブ

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の製造方法において、前記シリコン及び前記炭素が溶解している前記アルカリ金属フラックスを冷却することにより、前記炭化珪素単結晶を生成又は成長させることが好ましい。すなわち、例えば、前記シリコン、前記炭素及び前記アルカリ金属を加熱することにより、前記アルカリ金属フラックス中に前記シリコン及び前記炭素を溶解させ、前記加熱状態を一定時間保持した後、前記加熱温度を降下させることにより前記アルカリ金属フラックスを冷却することが好ましい。以下、この方法を「温度降下法」という。なお、温度降下法において、加熱処理の初期温度(成長初期温度)、降下後の最終温度、温度降下速度等は、特に制限されず、適宜決定できる。
- [0012] 本発明の製造方法において、前記アルカリ金属フラックス中に温度勾配を形成し、前記温度勾配の高温領域において、前記シリコンと前記炭素とを溶解させ、前記温度勾配の低温領域において、前記炭化珪素単結晶を生成又は成長させることが好ましい。以下、この方法を「温度勾配法」という。なお、温度勾配法において、高温領域および低温領域の温度は、特に制限されず、適宜決定できる。
- [0013] 本発明の製造方法において、前記アルカリ金属フラックスが、リチウム(Li)を含むことが好ましく、特に好ましくは、リチウム単体のフラックスである。なお、本発明は、これに制限されず、前記フラックスは、例えば、ナトリウム(Na)及びカリウム(K)などのその他のアルカリ金属や、アルカリ土類金属(例えば、カルシウム(Ca)等)等のその他の元素を含んでいても良い。
- [0014] 本発明の製造方法において、前記単結晶の生成又は成長が、加熱雰囲気で行われることが好ましい。前記加熱温度は、例えば、1500℃以下であり、好ましくは200～1500℃の範囲であり、より好ましくは400～1500℃の範囲であり、さらに好ましくは600～1400℃の範囲である。なお、前記加熱温度は、例えば、前記フラックスの組成により適宜決定できるが、中でも、フラックス成分の蒸発をより一層抑制できることから、前記フラックスの主成分となる元素の沸点以下が好ましい。
- [0015] 本発明の製造方法において、後述のように、前記単結晶の生成及び成長は、加圧雰囲気で行うことが好ましく、この条件は、例えば、0.1～100MPaの範囲であり、好ましくは0.1～10MPaの範囲であり、より好ましくは0.1～1MPaの範囲である。また、前記単結晶の生成又は成長は、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。前記

不活性ガスとしては、例えば、アルゴン(Ar)ガス、並びに、メタン及びプロパン等の炭化水素ガスがあげられ、より好ましくはアルゴンガスである。

- [0016] 本発明の製造方法において、フラックス成分であるアルカリ金属並びにシリコン及び炭素の割合は、特に制限されない。例えば、フラックス成分としてリチウムを単体で使用する場合、Li、Si及びCの割合(mol比)は、例えば、 $\text{Li}:\text{Si}:\text{C}=1:(0.01\sim100):(0.01\sim100)$ であり、好ましくは $\text{Li}:\text{Si}:\text{C}=1:(0.01\sim10):(0.01\sim10)$ であり、より好ましくは $\text{Li}:\text{Si}:\text{C}=1:(0.01\sim1):(0.01\sim1)$ である。
- [0017] 本発明の製造方法において、前記反応が、反応容器中で行われ、前記炭素が、前記反応容器の材料成分から供給されることが好ましい。
- [0018] 本発明の製造方法において、予め準備した炭化珪素結晶を種結晶とし、この種結晶を核として新たな炭化珪素単結晶を成長させることが好ましい。前記種結晶は、基板状であることが好ましく、この場合、例えば、別の材質の基板表面に薄膜状に炭化珪素結晶が形成されたものであってもよい。前記種結晶とする炭化珪素結晶としては、例えば、 $6\text{H-SiC}$ 結晶及び $4\text{H-SiC}$ 結晶等が好ましく、本発明の製造方法において、 $6\text{H-SiC}$ 結晶基板上に $2\text{H-SiC}$ 単結晶を製造することが好ましい。また、前記種結晶としては、市販の炭化珪素結晶や炭化結晶基板を使用できる。
- [0019] 本発明の製造方法により得られる炭化珪素単結晶としては、例えば、 $6\text{H-SiC}$ 単結晶、 $4\text{H-SiC}$ 単結晶、 $3\text{C-SiC}$ 単結晶及び $2\text{H-SiC}$ 単結晶等があげられる。中でも、バンドギャップが最も大きく、電子移動度も高いことから、実用性に優れる $2\text{H-SiC}$ 単結晶が特に好ましい。なお、本発明において、例えば、 $2\text{H-SiC}$ 単結晶とは、実用上、 $2\text{H-SiC}$ 単結晶として使用できるものをいい、厳密に $2\text{H-SiC}$ のみから形成されるものには限定されない。また、 $3\text{C-SiC}$ 単結晶や他の単結晶についても同様である。
- [0020] また、本発明の製造方法は、例えば、半導体デバイスの製造に利用できる。つまり、半導体デバイスの製造方法において、例えば、本発明の製造方法を用いて基板上に炭化珪素単結晶を形成することにより、炭化珪素単結晶層を含む半導体デバイスを低コストで製造できる。前記基板は、例えば、 $6\text{H-SiC}$ 結晶基板及び $4\text{H-SiC}$ 結晶基板等があげられ、また、前記炭化珪素単結晶は、例えば、 $2\text{H-SiC}$ 単結晶が

好ましい。

- [0021] つぎに、本発明の炭化珪素単結晶は、前記本発明の製造方法により得られた炭化珪素単結晶である。この炭化珪素単結晶は、従来法により製造されたものより高品質である。
- [0022] つぎに、本発明の製造方法について例をあげて説明する。
- [0023] 図1(A)及び(B)に、本発明の製造方法に使用する装置の一例を示す。図1(A)に示すように、この装置は、ガスタンク11、圧力調節器12、電気炉14及び耐圧耐熱容器13から構成されている。電気炉14内に耐圧耐熱容器13が配置され、耐圧耐熱容器13内に坩堝15が配置されている(図1(B))。前記坩堝15中に、フラックス成分並びに原料であるシリコン及び炭素を配置する。ガスタンク11は、パイプで耐圧耐熱容器13と連結しており、その途中に圧力調節器12が配置されており、ガスタンク11には、例えば、アルゴン(Ar)などの不活性ガスが充填され、圧力調節器12より、前記ガスの圧力を、例えば、1~100atm(0.1~10MPa)に調整して耐圧耐熱容器13中に供給できる。雰囲気圧力を加圧条件にすることで、フラックス成分(例えば、リチウム)の蒸発を抑制できる。なお、同図において、16はリーク用バルブである。前記電気炉14としては、例えば、抵抗加熱ヒータ等があげられ、また、抵抗加熱ヒータ及び断熱材から構成されていてもよい。前記抵抗加熱ヒータにおける発熱体は、1500℃まで加熱する場合は、例えば、 $\text{MoSi}_2$ 等が使用でき、一方、1000℃以下で使用する場合は、例えば、カンタル線等が使用できるため装置の構成が極めて簡単になる。耐圧耐熱容器13は、例えば、ステンレス容器等が使用され、電気炉14内において加熱される。また、電気炉14内に配置する容器は、耐圧耐熱容器に限られず、例えば、電気炉内の圧力と電気炉内に配置した容器内の圧力との差を調節することにより、耐熱容器が使用できる。坩堝15の材料としては、例えば、タングステン(W)やSU Sなどのリチウム金属に耐性のある材料等が使用できる。なお、坩堝15として、例えば、黒鉛坩堝等の炭素系素材から形成された坩堝を使用してもよいし、リチウム金属に耐性のある材料から形成された坩堝内に、さらに黒鉛坩堝等の炭素系素材から形成された坩堝を配置してもよい。このように、炭素系素材から形成された坩堝を使用した場合、結晶原料となる炭素を坩堝材料から供給できる。なお、本発明において、



坩堝15内に、シリコン等に加えて、その他の成分を配置してもよく、例えば、ドーピング用の不純物を加えてもよい。P型ドーピング材料としては、例えば、AlやB等があり、N型ドーピング材料としては、例えば、NやP等がある。

[0024] この装置を用いたSiC単結晶の製造は、例えば、次のようにして実施できる。まず、グローブボックスの中で、リチウムとシリコンと炭素とを秤量して坩堝15内に入れ、この坩堝15を耐圧耐熱容器13内にセットする。そして、ガスタンク11から、前記耐圧耐熱容器13内にアルゴンガスを供給する。この際、圧力調節器12により所定の圧力に調節する。そして、電気炉14によって耐圧耐熱容器13内を加熱する。すると、坩堝15内では、リチウムの沸点が1327℃あるため、まずリチウムが溶解してフラックス(融液)が形成され、この中にシリコン及び炭素が溶解する。前記加熱温度は、例えば、1500℃以下であり、好ましくは前記リチウムの沸点以下とし、より好ましくは1000℃以下であり、さらに好ましくは950℃以下、850℃以下である。例えば、雰囲気圧力を増加させることによりさらに融液温度を上げることができ、これによってシリコンや炭素の溶解度をより一層向上させることが可能である。雰囲気圧力は前述のとおりである。雰囲気ガスとしては、アルゴンガス以外に、例えば、メタンやプロパンなどの炭化水素ガスなどを用いることができる。そして、前述のような温度降下法を採用する場合には、例えば、融液の温度を一定に保持し、シリコンと炭素を十分に溶解させた後、融液温度を降下させることで、SiC単結晶を生成又は成長させることができる。前記融液の保持温度は、例えば、200～1500℃であり、好ましくは1000℃以下であり、より好ましくは950℃以下、850℃以下である。温度降下率(温度降下速度)は、例えば、一定速度が好ましく、例えば、0.1～100℃/hの範囲であることが好ましい。この他に、前述の温度勾配法のように、前記フラックス中に温度勾配を形成し、結晶原料の溶解と、単結晶の生成又は成長とを、同時に実施することも可能である。この温度勾配法は、例えば、前記フラックスにおいて、結晶原料が溶解する温度領域(高温領域)及び単結晶が生成又は成長する温度領域(低温領域)の2種類の温度が異なる領域を設ける方法である。前記高温領域と低温領域との温度差は、例えば、10～500℃の範囲が好ましい。また、種結晶を使用する場合、この種結晶及びその周囲を低温領域とすることが好ましい。前記フラックスにおいて、温度勾配を形成する方法とし

ては、例えば、つぎの方法がある。すなわち、まず、フラックス(融液)の入った坩堝の底部には原料であるシリコン及び炭素を充填し、坩堝上部に種結晶である炭化珪素を固定する。加熱ヒータを2ゾーン化し、原料部である坩堝底部と、種結晶が固定された成長部の温度に差を形成する。坩堝底部を高温に設定し、成長部を低温に設定することで、フラックス(融液)中にシリコン及び炭素が溶解し、反応して、低温部にある種結晶上で単結晶が成長する。

- [0025] 本発明の製造方法により $2H-SiC$ 単結晶を製造する場合、その成長領域の加熱温度は、例えば、 $600\sim 850^{\circ}C$ が好ましく、より好ましくは $700\sim 850^{\circ}C$ である。前記温度降下法で単結晶を育成する場合、前記成長初期温度は、例えば、 $750\sim 850^{\circ}C$ が好ましく、より好ましくは $800\sim 850^{\circ}C$ である。この初期温度で、例えば、 $1\sim 100$ 時間保持することが好ましく、より好ましくは $10\sim 50$ 時間である。そして、初期温度から徐々に温度を降下して単結晶を成長させ、最終温度は、例えば、 $600\sim 800^{\circ}C$ に設定することが好ましく、より好ましくは $700\sim 800^{\circ}C$ である。前記温度勾配法で単結晶を育成する場合、前記高温領域は、例えば、 $800^{\circ}C$ 以上が好ましく、より好ましくは $850^{\circ}C$ 以上であり、前記低温領域は、例えば、 $600\sim 850^{\circ}C$ が好ましく、より好ましくは $700\sim 850^{\circ}C$ である。また、本発明の製造方法により $3C-SiC$ 単結晶を製造する場合、その成長領域の加熱温度は、例えば、 $850\sim 1000^{\circ}C$ が好ましく、より好ましくは $850\sim 950^{\circ}C$ である。前記温度降下法で単結晶を育成する場合、前記成長初期温度は、例えば、 $900\sim 1000^{\circ}C$ が好ましい。この初期温度で、例えば、 $1\sim 100$ 時間保持することが好ましく、より好ましくは $10\sim 50$ 時間である。そして、初期温度から徐々に温度を降下して単結晶を成長させ、最終温度は、例えば、 $850\sim 950^{\circ}C$ に設定することが好ましい。前記温度勾配法で単結晶を育成する場合、前記高温領域は、例えば、 $950^{\circ}C$ 以上が好ましく、より好ましくは $1000^{\circ}C$ 以上であり、前記低温領域は、例えば、 $850\sim 1000^{\circ}C$ が好ましく、より好ましくは $850\sim 950^{\circ}C$ である。また、成長温度の増加によって、例えば、 $4H-SiC$ 単結晶や $6H-SiC$ 単結晶等の炭化珪素単結晶についても、従来より低温で成長させることができる。このように、本発明の製造方法によれば、従来と比較して低温での炭化珪素単結晶の生成又は成長が可能である。なお、これらの温度範囲は一例であって、制限されるものではなく、例えば

、その他の条件に応じて加熱温度を適宜設定できる。

[0026] つぎに、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、下記の実施例に制限されない。

### 実施例 1

[0027] 本実施例は、図1(A)及び(B)に示した結晶成長装置を用いて炭化珪素(SiC)単結晶を製造した例である。電気炉14は、抵抗加熱ヒータ及び断熱材により構成されているものを使用した。電気炉14内に、耐圧耐熱容器13を配置し、耐圧耐熱容器13内にはタングステン(W)坩堝15を配置した。W坩堝15内に、高純度の黒鉛坩堝を設置し、その中に金属リチウム(Li) 1.2g(=0.1739mol)及びシリコン(Si) 1.1g(=0.039mol)を配置した。なお、結晶の原料となる炭素(C)は、前記黒鉛坩堝の材料成分から供給される。耐圧耐熱容器13内をAr雰囲気置換し、耐圧耐熱容器13内の雰囲気は、ガスボンベ11から供給されるArガスにより圧力とともに調整した。つぎに、電気炉14内の温度を850℃まで加熱し、リチウムを溶解してフラックス(融液)を形成し、さらにLiフラックス中にシリコン及び炭素を過飽和まで溶解させるため、24時間保持した。その後、700℃まで72時間で冷却を続けた。その後、室温まで自然冷却させて、目的とする炭化珪素単結晶を得た。得られた単結晶を、図2及び図3(A)及び(B)の写真に示す。図2は、黒鉛坩堝側壁に形成された炭化珪素単結晶の集合体であり、図3(A)及び(B)は、得られた炭化珪素単結晶の拡大図である。まず、坩堝内の生成物を取り出して粉末状にし、その粉末についてX線回折評価を行った。その結果を、図4に示す。図4は、 $\omega/2\theta$  スキャン(結晶と検出器を回転)の結果を示すチャートである。図示のように、2H-SiCのピークデータと一致する回折ピークが確認されたため、さらに、得られた単結晶について、図5(A)の模式図に示すような平行ビーム法によりX線回折評価をした。図示のように、この評価では、X線を3.7度から入射し、前記単結晶からの回折光を検出器で検出する。検出器の前には平行ビームのみを取り出すためのソーラスリットが配置され、高い分解能で信号を検出する。図5(B)のチャートに、この分析結果を示す。図6は、図5(B)のチャートのバックグラウンドを除去したピークデータである。図示のように、この評価により、2H-SiCのピークデータと一致する回折ピークが得られた。これらの結果により、前記単結晶が、

2H-SiC単結晶であることが確認できた。なお、前記X線源は、特に制限されないが、例えば、CuK $\alpha$ 線等が使用できる。また、前記X線回析に使用する前記第1結晶も特に制限されず、例えば、InP結晶やGe結晶等が使用できる。

## 実施例 2

- [0028] 電気炉14内の温度を950℃まで加熱して24時間保持した後、850℃まで72時間で冷却を行った以外は、実施例1と同様にして炭化珪素単結晶を製造した。得られた坩堝内の生成物について、実施例1と同様にしてX線回析評価をした。図9のチャートに、この分析結果を示す。この結果より、3C-SiC単結晶の生成が確認できた。

## 産業上の利用可能性

- [0029] 以上のように、本発明の製造方法によれば、低コストで大きな炭化珪素単結晶を製造可能である。また、本発明の製造方法によれば、例えば、低コストでバルク状の大きな炭化珪素単結晶の製造も可能となる。本発明の製造方法により得られた炭化珪素単結晶は、例えば、車載用パワーデバイスやエネルギーデバイス用の半導体デバイスとして好ましく使用でき、その用途は制限されず、広範囲である。

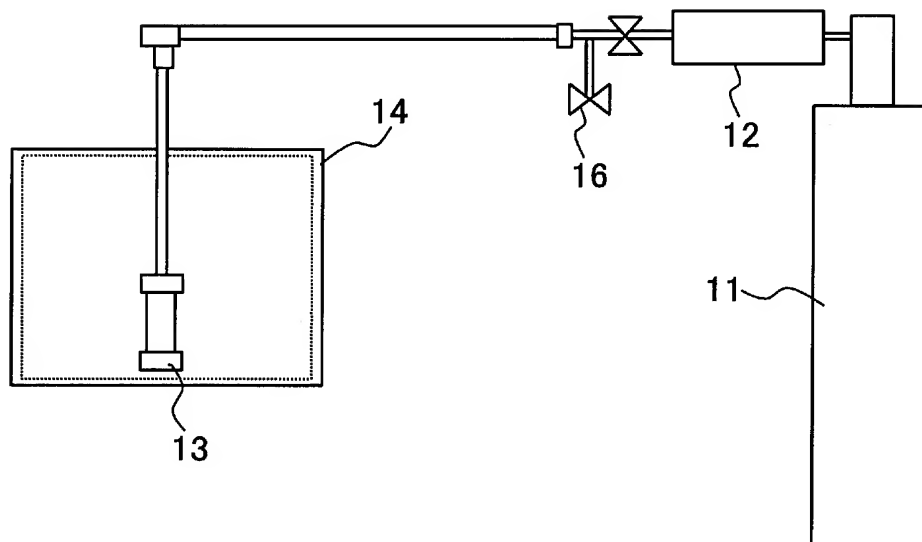
## 請求の範囲

- [1] 炭化珪素(SiC)単結晶の製造方法であって、アルカリ金属フラックス中において、シリコン(Si)と炭素(C)とを溶解し、これらを反応させることにより、炭化珪素単結晶を生成又は成長させる製造方法。
- [2] 前記炭化珪素単結晶が、 $2H-SiC$ 単結晶又は $3C-SiC$ 単結晶である請求の範囲1記載の製造方法。
- [3] 前記シリコン及び前記炭素が溶解している前記アルカリ金属フラックスを冷却することにより、前記炭化珪素単結晶を生成又は成長させる請求の範囲1記載の製造方法。
- [4] 前記シリコン、前記炭素及び前記アルカリ金属を加熱することにより、前記アルカリ金属フラックス中に前記シリコン及び前記炭素を溶解させ、前記加熱状態を一定時間保持した後、前記加熱温度を降下させることにより前記アルカリ金属フラックスを冷却する請求の範囲3記載の製造方法。
- [5] 前記アルカリ金属フラックス中に温度勾配を形成し、前記温度勾配の高温領域において、前記シリコンと前記炭素とを溶解させ、前記温度勾配の低温領域において、前記炭化珪素単結晶を生成又は成長させる請求の範囲1記載の製造方法。
- [6] 前記アルカリ金属が、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)及びカリウム(K)からなる群から選択される少なくとも一つである請求の範囲1記載の製造方法。
- [7] 前記アルカリ金属が、リチウム(Li)である請求の範囲1記載の製造方法。
- [8] 前記アルカリ金属フラックスが、さらに、アルカリ土類金属を含む請求の範囲1記載の製造方法。
- [9] 前記反応が、反応容器中で行われ、前記炭素が、前記反応容器の材料成分から供給される請求の範囲1記載の製造方法。
- [10] 前記反応容器が、炭素系素材で形成された容器である請求の範囲9記載の製造方法。
- [11] 前記炭素系素材が、黒鉛である請求の範囲10記載の製造方法。
- [12] 予め準備した炭化珪素結晶を種結晶とし、この種結晶を核として新たな炭化珪素単結晶を成長させる請求の範囲1記載の製造方法。

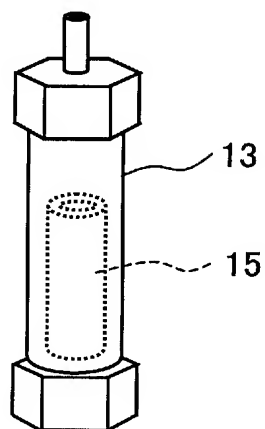
- [13] 加圧雰囲気下で炭化珪素単結晶を生成又は成長させる請求の範囲1記載の製造方法。
- [14] 不活性ガス雰囲気下で炭化珪素単結晶を生成又は成長させる請求の範囲1記載の製造方法。
- [15] 前記不活性ガスが、アルゴン(Ar)ガス及び炭化水素ガスの少なくとも一方である請求の範囲14記載の製造方法。
- [16] 前記炭化水素ガスが、メタンガス及びプロパンガスの少なくとも一方である請求の範囲15記載の製造方法。
- [17] 前記アルカリ金属フラックスが、さらに、ドーピング用不純物を含む請求の範囲1記載の製造方法。
- [18] 炭化珪素(SiC)単結晶であって、請求の範囲1記載の製造方法により得られた炭化珪素単結晶。
- [19] 2H-SiC単結晶又は3C-SiC単結晶である請求の範囲18記載の炭化珪素単結晶。

[図1]

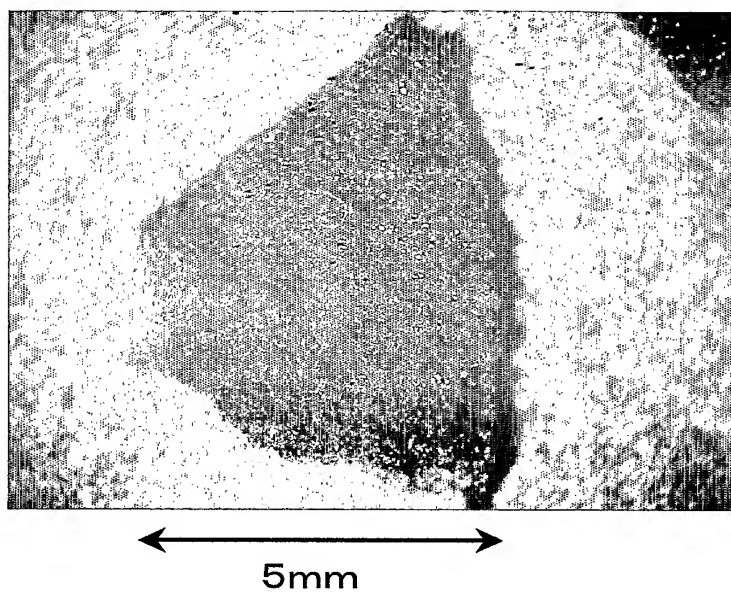
(A)



(B)



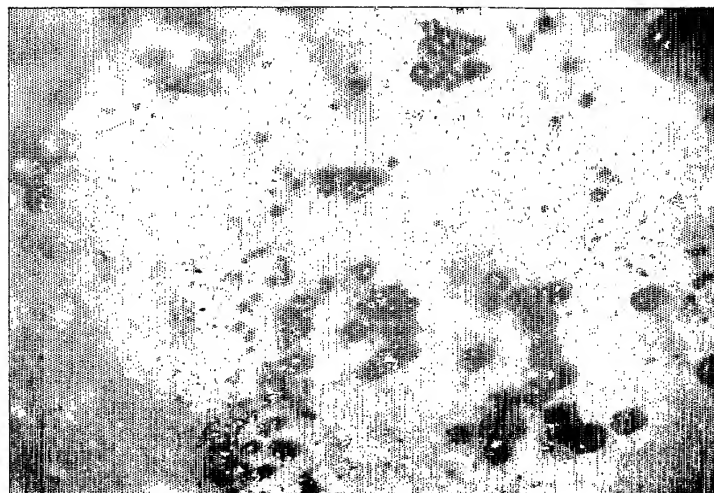
[図2]





[図3]

(A)



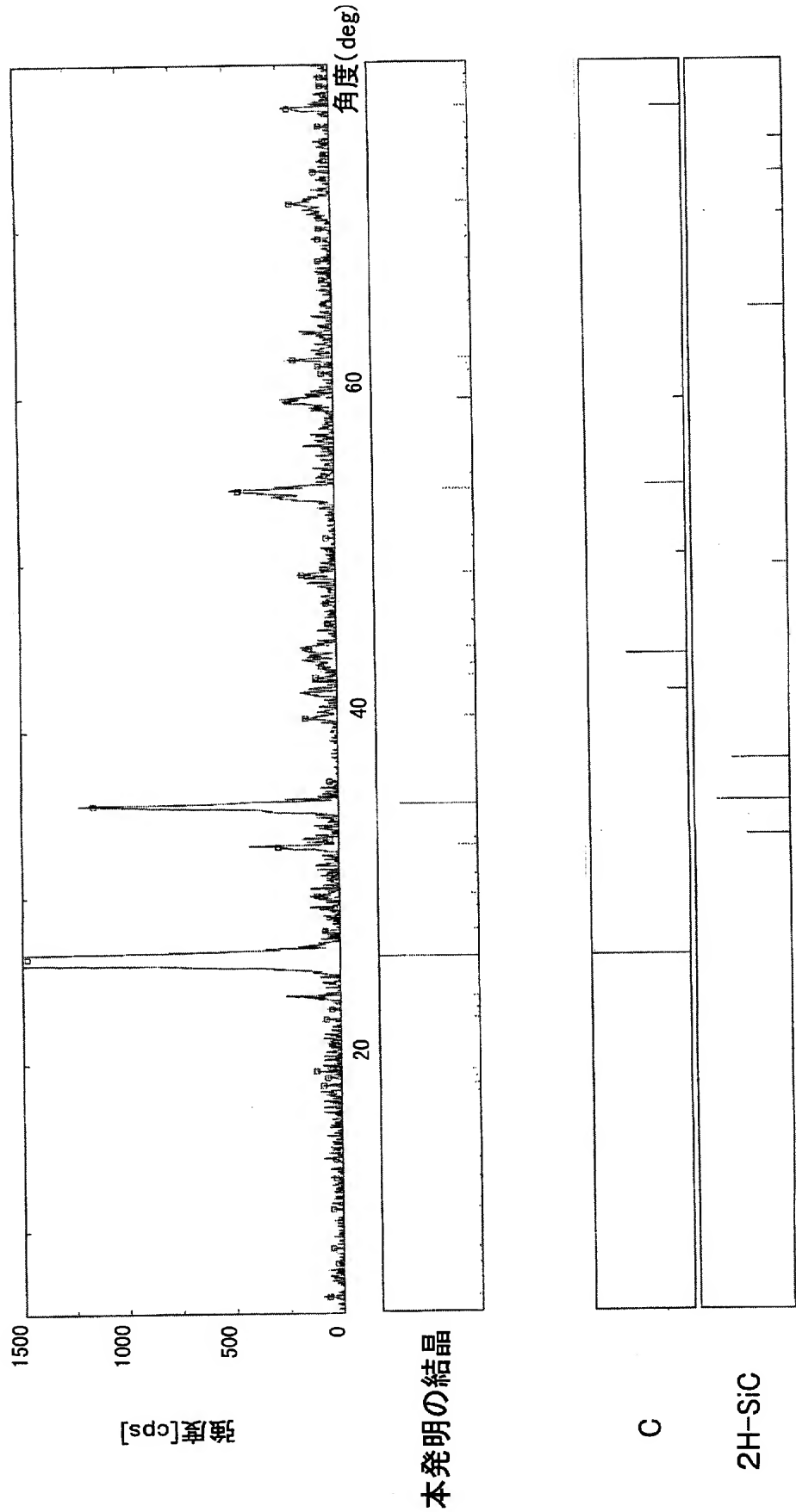
1 mm

(B)

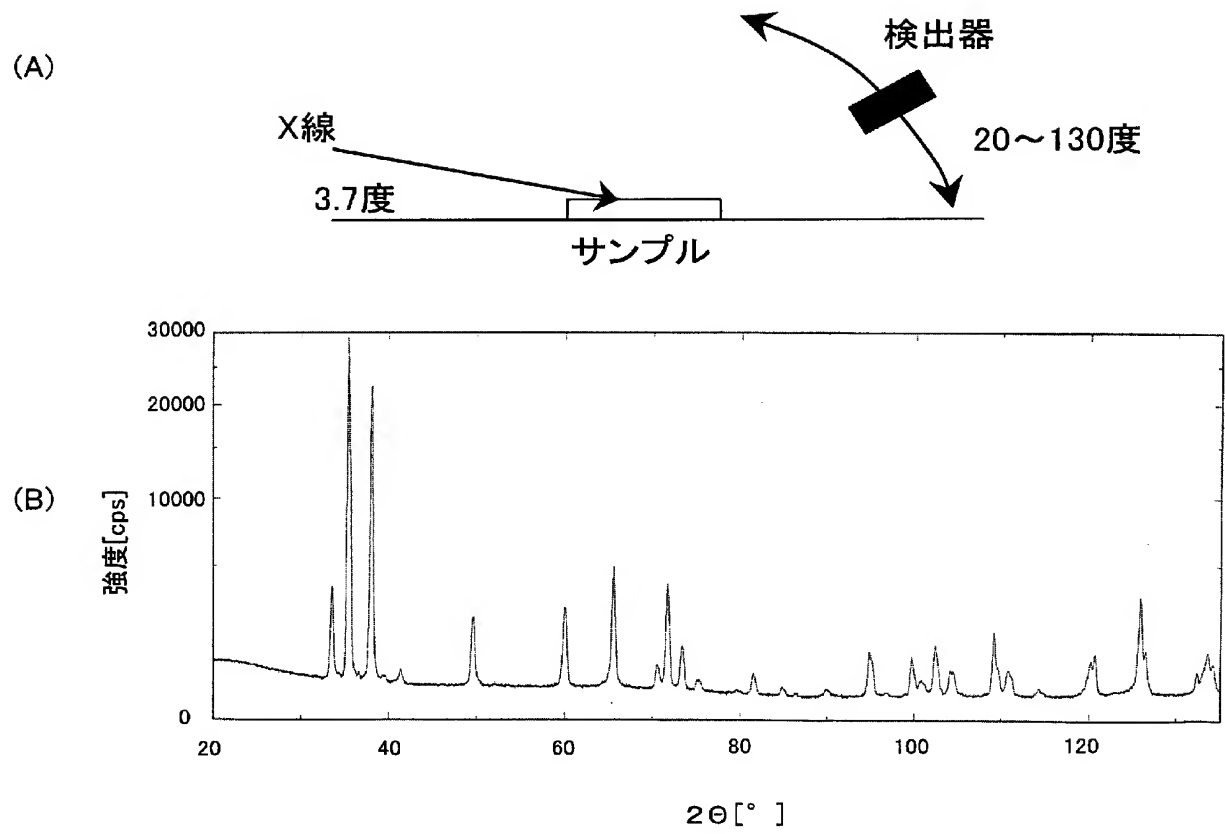


300  $\mu$ m

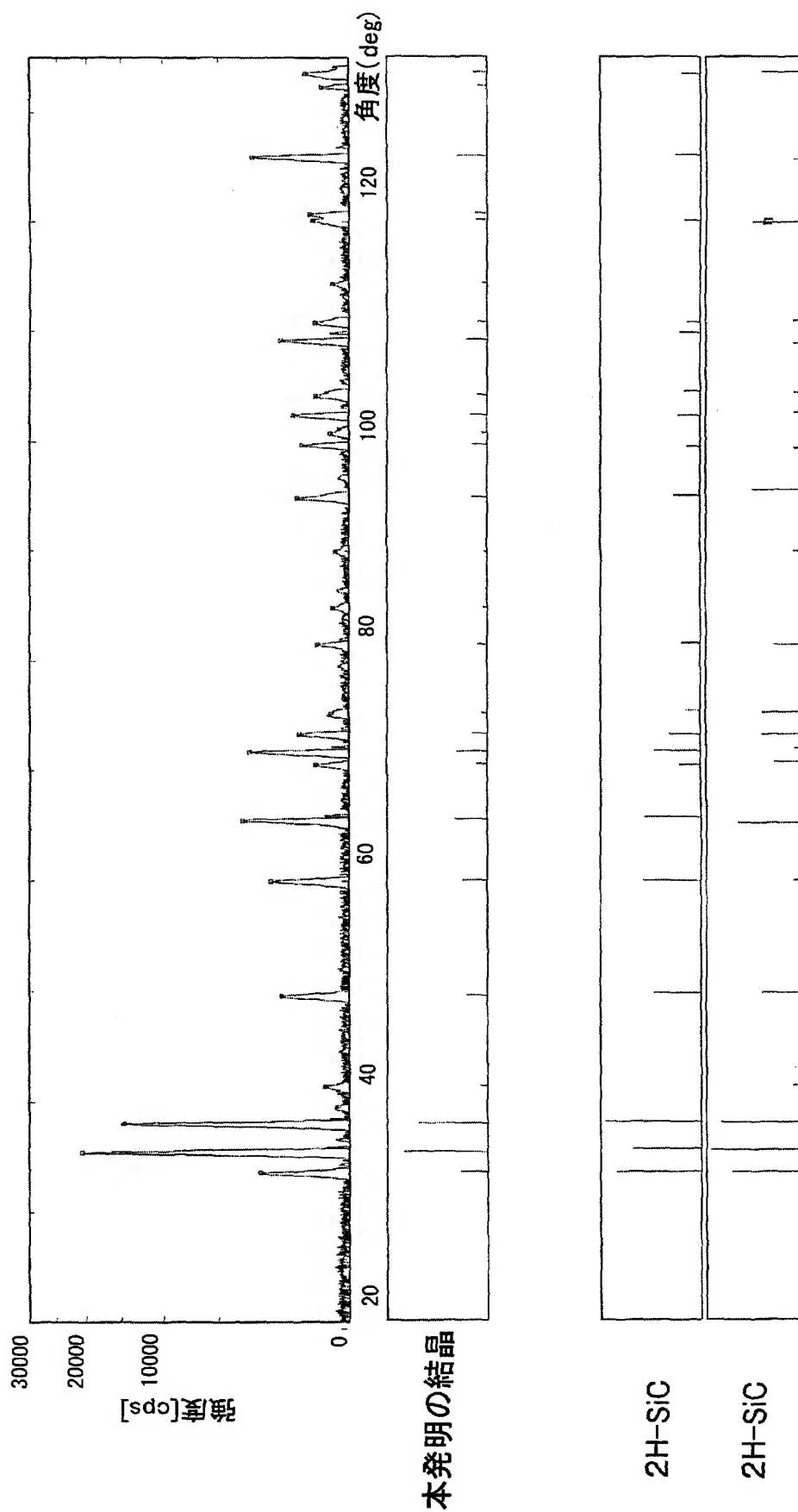
[図4]



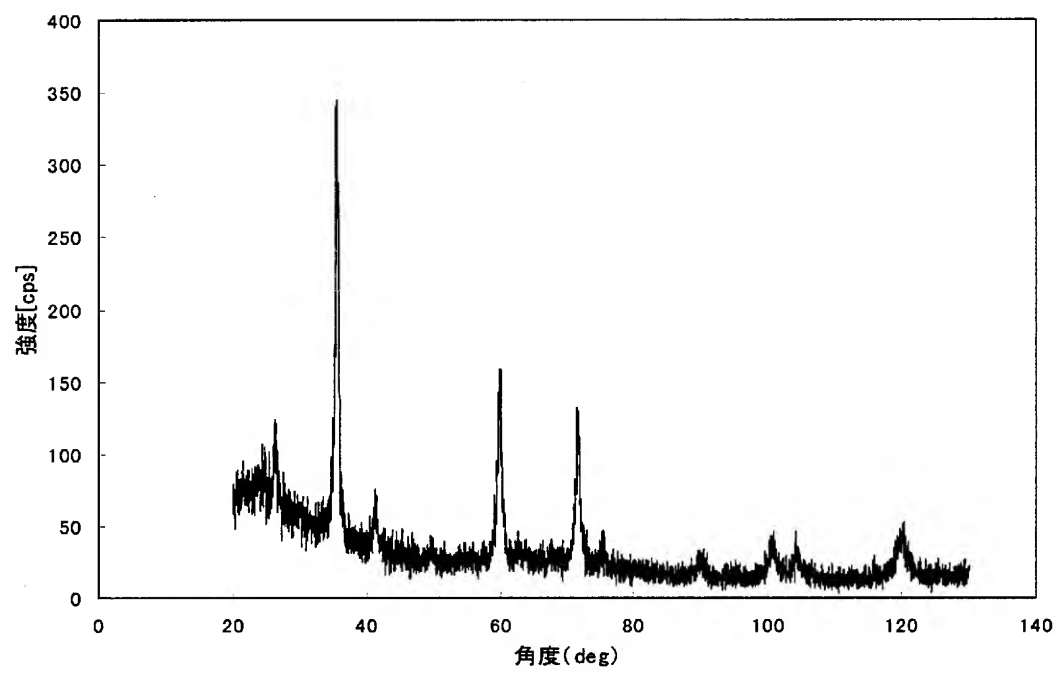
[図5]



[図6]



[図7]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023798

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C30B29/36**(2006.01), **C30B9/10**(2006.01), **C01B31/36**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B1/00-35/00, C01B31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus(JOIS), Science Citation Index Expanded(Web of Science)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-503968 A (Cree Research, Inc.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims & WO 9728297 A1 & AU 9722472 A & US 5718760 A & EP 879305 A1 & CN 1210565 A & US 6025289 A & US 6200917 B1 & EP 879305 B1 & DE 69704483 E & ES 2157556 T3	18, 19
A	JP 2000-264790 A (Hitachi, Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Full text (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 March, 2006 (23.03.06)

Date of mailing of the international search report  
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/023798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-96799 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 05 August, 1981 (05.08.81), Full text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C30B29/36 (2006. 01), C30B9/10 (2006. 01), C01B31/36 (2006. 01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C30B1/00-35/00, C01B31/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 6 年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JOIS), Science Citation Index Expanded (Web of Science)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2000-503968 A (クリー リサーチ インコーポレイテッド) 2000.04.04 特許請求の範囲、& WO 9728297 A1 & AU 9722472 A & US 5718760 A & EP 879305 A1 & CN 1210565 A & US 6025289 A & US 6200917 B1 & EP 879305 B1 & DE 69704483 E & ES 2157556 T3	18,19	
A	JP 2000-264790 A (株式会社日立製作所) 2000.09.26 全文、(ファミリーなし)	1-19	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 3 . 0 3 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 0 4 . 0 4 . 2 0 0 6	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 9 2 7 8



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 56-96799 A (東京芝浦電気株式会社) 1981.08.05 全文、(ファミリーなし)	1-19